

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194725

(43) 公開日 平成9年(1997) 7月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R E		C 0 8 L 79/08	L R E
C 0 8 J 5/18	C F G		C 0 8 J 5/18	C F G
C 0 9 D 179/08	P L W		C 0 9 D 179/08	P L W

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-9209

(22) 出願日 平成8年(1996) 1月23日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 西川 通則

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 保田 慶友

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 河村 繁生

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成剤

(57) 【要約】

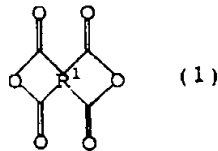
【課題】 低温焼成した場合でもイミド化率の高い薄膜を形成し、液晶配向膜形成剤として好適な膜形成剤を提供すること。

【解決手段】 テトラカルボン酸二無水物と、分子内に2つのアミノ基およびこれらのアミノ基以外の塩基性窒素原子を有するジアミン化合物との反応生成物であるポリアミック酸を含有する膜形成剤。

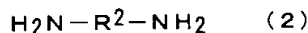
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下記一般式(1)

## 【化1】



(式(1)中、 $R^1$ は、4価の有機基である)で示されるテトラカルボン酸二無水物と下記一般式(2)



(式(2)中、 $R^2$ は、塩基性窒素原子を有する2価の有機基である)で示されるジアミン化合物とを反応せしめることにより生成するポリアミック酸を含有することを特徴とする膜形成剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜形成剤に関する。さらに詳しくは、低温焼成においてもイミド化率の高い膜を形成し、特に晶配向膜形成剤として好適な膜形成剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を有する透明電極付き基板上でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で90°~270°連続的に捻れるようにしてなるTN型またはSTN型液晶セルを有する液晶表示素子(TN型またはSTN型液晶表示素子)が知られている。このTN型またはSTN型表示素子における液晶の配向は、ラビング処理などの配向処理が施された樹脂膜からなる液晶配向膜により発現される。そして、液晶配向膜を構成する樹脂としては、ポリイミドが好適に用いられる。ポリイミドよりなる液晶配向膜を形成する樹脂膜は、例えばポリアミック酸の溶液を液晶配向膜形成剤として用い、これを基板表面に塗布し、塗膜を焼成して、乾燥、熱イミド化を行って樹脂膜を得る方法により形成される。しかし、液晶配向膜の焼成温度が低いとポリアミック酸の熱イミド化が不十分で、液晶表示素子に配向不良が生じるという問題がある。また、熱イミド化を十分進行させるため、例えば250℃以上の高い焼成温度で液晶配向膜を処理した場合、液晶表示素子のカラー化に必要なカラーフィルターを劣化させるという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の問題点を解決するため、低温焼成においてもイミド化率の高い膜を形成しうるポリアミック酸を含有する膜形成剤に関する。

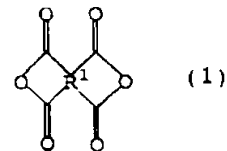
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明

の上記目的および利点は、下記一般式(1)

## 【0005】

## 【化2】



【0006】(式(1)中、 $R^1$ は、4価の有機基である)で示されるテトラカルボン酸二無水物(以下、「化合物I」とする)と下記一般式(2)



(式(2)中、 $R^2$ は、塩基性窒素原子を有する2価の有機基である)で示されるジアミン化合物(以下、「化合物II」とする)とを反応せしめることにより生成するポリアミック酸(以下、「重合体I」とする)を含有することを特徴とする膜形成剤により達成することができる。

## 【0007】

【発明の実施形態】以下、本発明を記述するが、それにより本発明の目的、構成、利点および効果が明らかとなろう。

【0008】本発明の膜形成剤は重合体Iを含有する。

【0009】<化合物(I)>重合体Iを構成するポリアミック酸の製造に用いられる上記化合物(I)は、テトラカルボン酸二無水物であり、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジクロロ-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-

メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5,8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオンなどの脂環族または脂肪族テトラカルボン酸二無水物；  
 【0010】ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピルジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレンビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、1,4-ブタンジオールビス(アンヒドロトリメリテート)、1,6-ヘキサジオールビス(アンヒドロトリメリテート)、1,8-オクタンジオールビス(アンヒドロトリメリテート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンビス(アンヒドロトリメリテート)、3,6-ビス(アンヒドロトリメリテート)コレスタンなどの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。  
 【0011】本発明の膜形成剤を液晶配向膜形成剤として用いる場合には、これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカル

ボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル)3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5,8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物および1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が、特に良好な液晶配向性を示すことから好ましい。これら好ましいテトラカルボン酸二無水物の使用割合は、全テトラカルボン酸二無水物に対して、通常20~100モル%である。これらは、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0012】＜化合物(I I)＞重合体Iの製造に用いられる上記化合物(I I)は、分子内に2つのアミノ基およびこれらのアミノ基以外の塩基性窒素原子を含有するジアミン化合物であり、例えば2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリジン、5,6-ジアミノ-2,3-ジシアノピラジン、5,6-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシピリジン、2,4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2,4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、4,6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-5-フェニルチアゾール、2,6-ジアミノプリン、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、6,9-ジアミノ-2-エトキシアクリジンラクテート、3,8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、1,4-ジアミノピペラジン、3,6-ジアミノアクリジン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミンなどを挙げることができる。  
 【0013】本発明の薄膜形成剤を液晶配向膜形成剤として用いる場合には、これらのうち、2,6-ジアミノ

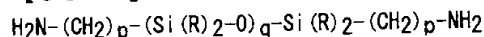
ピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、1,4-ジアミノピペラジンおよび3,6-ジアミノアクリジンが特に良好な液晶配向性を示すことから好ましい。これらは、1種単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0014】本発明においては、本発明の効果を失わない程度に、化合物(11)の一部を他のジアミン化合物に代えてもよい。

【0015】かかる他のジアミン化合物としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、2,7-ジアミノフルオレンなどの芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,2-エチレンジアミン、1,3-プロパレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダ

ニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0 2,7]-ウンデシレンジメチレンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族または脂環族ジアミン；

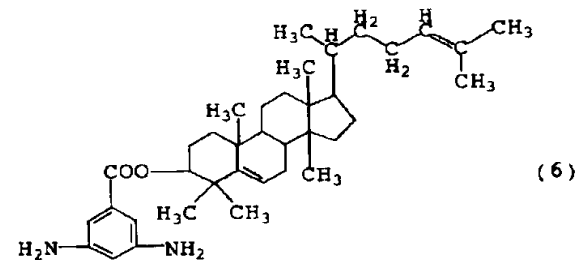
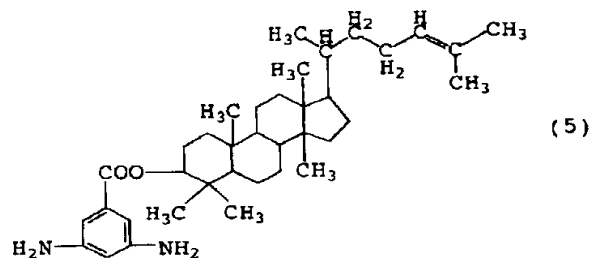
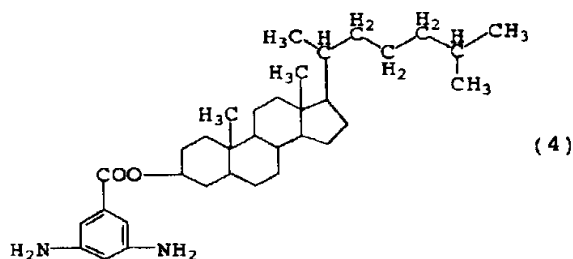
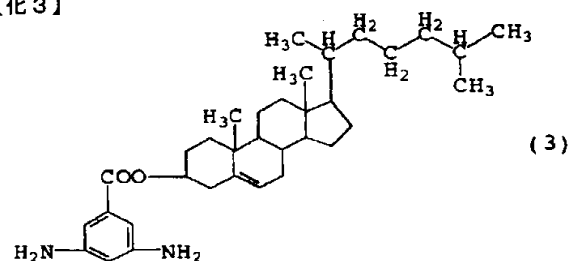
【0016】



(式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基またはフェニル基などのアリール基のような炭素数1~12の炭化水素基を示し、pは1~3、qは1~20のそれぞれ整数を示す)で表されるジアミノオルガノシロキサン；下記式(3)~(9)

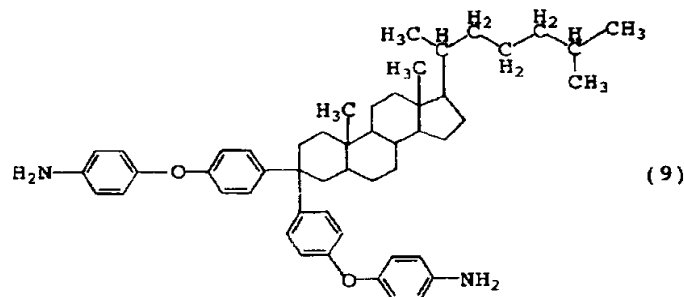
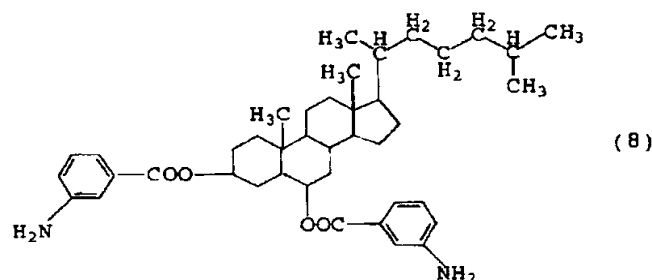
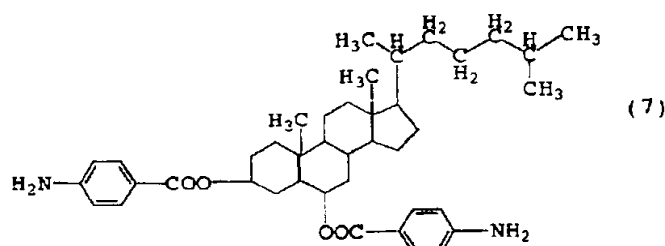
【0017】

【化3】



【0018】

【化4】



【0019】で表されるステロイド骨格を含有するジアミンなどを挙げることができる。これらのうち、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、上記式(3)~(9)で表されるジアミンが好ましい。これらは単独または2種以上を組み合わせで使用できる。また、これらジアミンは市販品をそのまま使用しても、再還元して使用してもよい。これら他のジアミン化合物の使用割合は、全ジアミン化合物に対して、通常0~90モル%である。

【0020】＜重合体Iの合成＞膜形成剤を構成する重合体Iは、上記化合物(I)のテトラカルボン酸二無水物と上記化合物(II)の塩基性窒素原子を有するジアミン化合物との反応により合成される。重合体Iの合成反応に供される全テトラカルボン酸二無水物と全ジアミン化合物の使用割合は、アミノ基1当量に対してテトラ

カルボン酸二無水物の酸無水物基を0.2~2当量とするのが好ましく、より好ましくは0.3~1.2当量である。

【0021】テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とは、有機溶媒中、反応温度0~100℃で1~48時間反応することが好ましい。この際、反応条件により、得られたポリアミック酸の一部がイミド化する場合があるが、溶媒に可溶である限り、本発明におけるポリアミック酸として使用する。

【0022】上記有機溶媒としては、反応で生成するポリアミック酸を溶解しうるものであれば特に制限はない。例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。

【0023】なお、上記有機溶媒には、貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類を、生成する重合体が析出しない程度に、併用することができる。かかる貧溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコー

ル、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコール-*i*-プロピルエーテル、エチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコール-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコール-*n*-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール-*i*-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコール-*n*-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコール-*n*-ヘキシルエーテルアセテート、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-エチル-3-メトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシブタノール、2-エチル-2-メトキシブタノール、3-メチル-3-エトキシブタノール、3-エチル-3-エトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシブタノール、2-エチル-2-エトキシブタノール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0024】有機溶媒の使用量は、テトラカルボン酸二無水物および全ジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1~30重量%になるようにするのが好ましい。

【0025】また、重合体I合成時に、分子量調節、基板への塗布性改善などの目的で、無水基を1個のみ有する酸無水物またはモノアミン化合物を添加して調製された末端修飾型の重合体Iもなんら問題なく本発明に使用

できる。

【0026】上記酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニク酸無水物、*n*-ドデシルサクシニク酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニク酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニク酸無水物、*n*-オクタデシルサクシニク酸無水物などが挙げられる。

【0027】また、上記モノアミンとしては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-エイコシルアミンなどを挙げることができる。

【0028】＜重合体Iの固有粘度＞このようにして得られる重合体Iの固有粘度 $[\eta]_{inh} = \ln(t/t_0)/C$ 、但し、 $C=0.5\text{ g/dl}$ 、 $t$ はポリマー溶液の流下速度、 $t_0$ は*N*-メチル-2-ピロリドンの流下速度である。30°C、*N*-メチル-2-ピロリドン中で測定、以下同条件にて固有粘度を測定]は、通常、0.05~1.0 dl/g、好ましくは0.05~5 dl/gである。

【0029】＜膜形成剤＞本発明の膜形成剤は、以上詳述した重合体Iを有機溶媒に溶解させた溶液として使用される。

【0030】上記有機溶媒としては、重合体I製造時に用いることができる上記非プロトン系溶媒、フェノール系溶媒などまたはこれらの溶媒と上記アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン炭化水素類、炭化水素類などの貧溶媒との、重合体が析出しないう程度の混合溶媒を挙げることができる。

【0031】また、重合体Iの溶液中の濃度は、通常、0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%である。

【0032】本発明の膜形成剤は、重合体Iと基板との接着性のさらなる改善を目的として、以下に示す官能性シラン含有化合物を含有することもできる。

【0033】この官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、*N*-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-トリ

エトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0034】<液晶表示素子の製造>本発明の膜形成剤を液晶配向膜形成剤として用いる場合、液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

【0035】(1)パターニングされた透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、薄膜形成剤をロールコート法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、80~250℃、好ましくは120~200℃の温度で加熱して被膜を形成させる。この被膜の膜厚は、通常0.001~1μm、好ましくは0.005~0.5μmである。

【0036】上記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムからなる透明基板を用いることができる。また、基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)からなるNES A膜(米国PPG社登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>)からなるITO膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォトリソ法や予めマスクを用いる方法が用いられる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板表面および透明導電膜と液晶配向剤の被膜との接着性をさらに良好にするために、基板の該表面に、官能性シラン含有化合物、官能性チタン含有化合物などを予め塗布することもできる。

【0037】(2)形成された被膜は、ナイロン、レーヨンなどの合成繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理や、偏光紫外線照射などを行うことにより、液晶分子の配向能が被膜に付与されて液晶配向膜となる。また、一軸延伸法や、ラングミュア・プロジェクト法などで被膜を得る方法により、液晶配向膜を形成することもできる。

【0038】また、形成された液晶配向膜に、例えば特開平6-222366号公報や特開平6-281937号公報に示されているような紫外線を照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、あるいは特開平5-107544号公報に示されているようなラビ

ング処理を施した液晶配向膜表面にレジスト膜を部分的に形成して先のラビング処理と異なる方向にラビング処理を行った後にレジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【0039】(3)上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作製し、その2枚をそれぞれの液晶配向膜における配向処理方向が直交または逆平行となるよう間隙(セルギャップ)を介して対向させ、基板の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルとする。この液晶セルの外表面に、偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜の配向処理方向と一致または直交するように偏光板を張り合わせることで液晶表示素子とされる。

【0040】上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。上記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを挙げることができ、その中でもネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキシ系液晶、ビスシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15(Merck Ltd.)として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0041】液晶セルの外表面に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子について、①液晶表示素子の液晶配向性、②重合体Iのイミド化率について評価した。評価方法は以下のとおりである。

【0043】[液晶表示素子の液晶配向性] 液晶表示素子に電圧をオン・オフさせた時の液晶表示素子中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合良好と判断した。

【0044】[重合体Iのイミド化率] 重合体Iを1000Åの厚さで塗布したシリコンウェハーを、100

℃、170℃、350℃で1時間それぞれ焼成する。FT-IRを用いて、重合体IのイミドC-N基の吸収とイミドカルボニル基の吸収の比を測定した。100℃焼成の場合をイミド化率0%、350℃焼成の場合をイミド化率100%と規定し、170℃におけるイミド化率を算出した。

#### 【0045】合成例1

ピロメリット酸二無水物21.81g (0.10モル)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン32.84g (0.08モル) および2,6-ジアミノピリジン2.18g (0.02モル) をN-メチル-2-ピロリドン500gに溶解させ、室温で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、固有粘度1.61dl/gの重合体Ia52.28gを得た。

#### 【0046】合成例2

合成例1において、ジアミン化合物を2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン20.53g (0.05モル) および2,6-ジアミノピリジン5.46g (0.05モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.34dl/gの重合体Ib43.98gを得た。

#### 【0047】合成例3

合成例1において、ジアミン化合物を2,6-ジアミノピリジン10.91g (0.10モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.07dl/gの重合体Ic29.78gを得た。

#### 【0048】合成例4

合成例1において、ジアミン化合物をp-フェニレンジアミン8.65g (0.08モル) および2,6-ジアミノピリジン2.18g (0.02モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.71dl/gの重合体Id30.02gを得た。

#### 【0049】合成例5

合成例1において、ジアミン化合物を4,4'-ジアミノジフェニルメタン15.86g (0.08モル) および2,6-ジアミノピリジン2.18g (0.02モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.41dl/gの重合体Ie36.26gを得た。

#### 【0050】合成例6

合成例1において、ジアミン化合物を2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン14.37g (0.035モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン6.94g (0.035モル)、式(7)で表される化合物6.43g (0.01モル) および2,6-ジアミノピリジン2.18g (0.02モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.41dl/gの重合体If47.59gを得た。

#### 【0051】合成例7

合成例1において、ジアミン化合物を2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン14.37g (0.035モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン6.94g (0.035モル)、式(7)で表される化合物6.43g (0.01モル) および2,4-ジアミノピリジン2.20g (0.02モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.39dl/gの重合体Ig47.58gを得た。

#### 【0052】合成例8

合成例1において、ジアミン化合物を2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン14.37g (0.035モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン6.94g (0.035モル)、式(7)で表される化合物6.43g (0.01モル) および1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン4.07g (0.02モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.21dl/gの重合体Ih47.70gを得た。

#### 【0053】合成例9

合成例1において、ジアミン化合物を2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン14.37g (0.035モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン6.94g (0.035モル)、式(7)で表される化合物6.43g (0.01モル) および1,4-ジアミノピペラジン2.32g (0.02モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.32dl/gの重合体Ii47.49gを得た。

#### 【0054】合成例10

合成例1において、ジアミン化合物を2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン14.37g (0.035モル)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン6.94g (0.035モル)、式(7)で表される化合物6.43g (0.01モル) および3,6-ジアミノアクリジン4.19g (0.02モル) とした以外は、合成例1と同様にして、固有粘度1.44dl/gの重合体Ij48.59gを得た。

#### 【0055】合成例11

合成例6において、テトラカルボン酸二無水物を1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物22.42g (0.10モル) とした以外は、合成例6と同様にして、固有粘度1.21dl/gの重合体Ik47.69gを得た。

#### 【0056】合成例12

合成例6において、テトラカルボン酸二無水物を3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.22g (0.10モル) とした以外は、合成例6と同様にして、固有粘度1.49dl/gの重合体Il54.69gを得た。

#### 【0057】合成例13

合成例6において、テトラカルボン酸二無水物を1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-



(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-  
ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン 31.43  
g (0.10モル)とした以外は、合成例6と同様にし  
て、固有粘度1.49dl/gの重合体Im55.32g  
を得た。

#### 【0058】合成例14

合成例6において、テトラカルボン酸二無水物を2,3,  
5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 22.  
42g (0.10モル)とした以外は、合成例6と同様  
にして、固有粘度1.49dl/gの重合体In45.3  
0gを得た。

#### 【0059】合成例15 (比較合成例)

合成例1において、ジアミン化合物を2,2-ビス[4-  
(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 41.  
06g (0.10モル)とした以外は、合成例1と同様  
にして、固有粘度1.69dl/gの重合体Io58.6  
5gを得た。

#### 【0060】実施例1

合成例1で得られた重合体Ia5gとをN-メチルー2-  
ピロリドンに溶解させて、固形分濃度4重量%の溶液  
とし、この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、膜  
形成剤を調製した。この膜形成剤を、液晶配向膜塗布用  
印刷機を用いて、ITO膜からなる透明電極付きガラス  
基板の上に透明電極面に塗布し、170°Cで1時間乾  
燥、焼成し、乾燥膜厚0.05μmの被膜を形成した。  
この被膜にレーヨン製の布を巻き付けたロールを有する  
ラビングマシンにより、ロールの回転数500rpm  
m、ステージの移動速度1cm/秒、毛足押し込み長さ

0.4mmでラビング処理を行った。

【0061】次に、一対のラビング処理された基板の液  
晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径17μmの酸  
化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン  
印刷塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対する  
ように、しかも配向処理方向、すなわちラビング方向が  
直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させ  
た。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティ  
ック型液晶(メルク社製、MLC-6419)を充填し  
た後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の  
外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの  
基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り  
合わせ、液晶表示素子を作製したところ、液晶の配向性  
は良好であった。また、この被膜のイミド化率を測定し  
たところ、76%と高い値であった。これらの結果を表  
1に示す。

#### 【0062】実施例2~14

実施例1において、合成例2~14で得られた重合体I  
を用い、膜形成剤を調製した以外は、実施例1と同様に  
して液晶セル作製を行った。液晶の配向性、イミド化率  
を評価し、結果を表1に示す。

#### 【0063】比較例1

実施例1において、合成例15で得られた重合体Ioを  
用い、膜形成剤を調製した以外は、実施例1と同様にし  
て液晶セル作製を行った。液晶の配向性、イミド化率を  
評価し、結果を表1に示す。

#### 【0064】

【表1】

	重合体 I	液晶配向性	イミド化率 (%)
実施例1	a	良好	76
" 2	b	良好	82
" 3	c	良好	86
" 4	d	良好	74
" 5	e	良好	78
" 6	f	良好	80
" 7	g	良好	81
" 8	h	良好	83
" 9	i	良好	79
" 10	j	良好	80
" 11	k	良好	72
" 12	l	良好	85
" 13	m	良好	68
" 14	n	良好	67
比較例1	o	不良	35

#### 【0065】

【発明の効果】本発明の膜形成剤によれば、低温焼成に

おいてもイミド化率の高い薄膜を形成し、特に液晶配向  
膜形成剤として好適に用いることができる。本発明の膜

形成剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、TN型またはSTN型液晶表示素子に好適に使用できる以外に、使用する液晶を選択することにより、SH (Super Homeotropic) 型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。さらに、本発明の膜形成剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用

でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。本発明の膜形成剤は、液晶配向膜形成剤として特に好適に使用できる以外に、電子材料用保護膜、建材用、事務所等の各種コーティング材料としても好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 六鹿 泰顕  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 松木 安生  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194725

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08J 5/18

C09D179/08

(21)Application number : 08-009209

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 23.01.1996

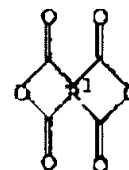
(72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI  
YASUDA YOSHITOMO  
KAWAMURA SHIGEO  
MUTSUKA YASUAKI  
MATSUKI YASUO

(54) FILM-FORMING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film-forming agent containing a polyamic acid produced by reacting a specific tetracarboxylic acid dianhydride with a diamine compound, forming a film having high imidation ratio even by a low-temperature baking and useful e.g. as an agent for forming a liquid crystal orientation film.

SOLUTION: This agent contains a polyamic acid produced by reacting (A) a tetracarboxylic acid dianhydride of the formula (R1 is a tetravalent organic group) with (B) a diamine compound of the formula  $H_2N-R_2-NH_2$  ( $R_2$  is a bivalent organic group containing basic nitrogen atom). A liquid crystal display element having a liquid crystal orientation film formed by using the film-forming agent is preferably a TN or STN liquid crystal display element and is also preferable as an SH-type, a ferroelectric or an antiferroelectric liquid crystal display element, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office